

517, 833

(特許協力条約に基づいて公開された国際出願)

0/517833

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月22日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/007613 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 71/12, 25/04, C08G 65/44 [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市北区 堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008960 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐久間 照章 (SAKUMA, Teruaki) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 0-1 旭化成社宅 2-4 8 Chiba (JP). 三井 昭 (MITSUI, Akira) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-1 6-2 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年7月15日 (15.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): DE, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-208583 2002年7月17日 (17.07.2002) JP 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition comprising a polyphenylene ether produced by polymerizing a monomer component consisting of 100 parts by weight of 2,6-dimethylphenol and 0.5 to 7.5 parts by weight of o-cresol in the presence of both a catalyst and an oxygen-containing gas and a flame retardant. When the polyphenylene ether has a molecular weight distribution of 2.8 to 8.0, the resulting resin composition is more excellent in flame retardance, particularly anti-dripping properties in burning. The resin composition is applicable to not only electric and electronic applications necessitating high flame retardance but also other fields of application of polyphenylene ether resins.

(57) 要約: 2, 6-ジメチルフェノール100重量部およびオルソクレゾール0.5~7.5重量部からなるモノマーを、触媒と酸素含有ガスの存在下に重合して得られるポリフェニレンエーテルと難燃剤からなる樹脂組成物、特にポリフェニレンエーテルの分子量分布が2.8以上8.0以下である樹脂組成物は、難燃性に燃焼時の滴下防止能に優れた樹脂組成物である。よって、高い難燃性を要求される電気、電子分野などの用途を初めとしてポリフェニレンエーテル系樹脂を必要とされる広い分野に適用が可能である。

WO 2004/007613 A1

## 明 細 書

## ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

## 5 &lt;技術分野&gt;

本発明は、難燃性に優れた樹脂組成物を与える難燃剤組成物、及び難燃樹脂組成物に関する。

## &lt;背景技術&gt;

10 ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた機械特性、電気特性、耐熱特性を有し、極めて有用なエンジニアリングプラスチック材料として注目されている。特に各家庭で使用される電気機器、家電製品の火災や感電による事故を防止するために、難燃性の要求が厳しくなっており、これらの分野に使用されるプラスチック材料に対しても難燃性の要求が高まってきている。

15 ポリフェニレンエーテル樹脂の難燃化方法として種々の方法が提案されている。例えば、ハロゲン化合物を添加する方法、リン酸エステルなどのリン化合物を添加する方法が提案されている。しかしながら、ハロゲン化合物は成形の際に煙や腐食性のハロゲン化水素を発生させ、場合によっては毒性の問題および環境問題を生じさせる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂本来の有する衝撃強度や熱変形温度を  
20 低下させる等の問題もある。

芳香族リン酸エステル系難燃剤を配合すると有効な自消性を示すことが認められている。しかし、このような自消性組成物では、燃焼中または燃焼後に試験棒から分離する樹脂のドリッピングや発光燃焼現象が生じるため、UL 94のV-0もしくはV-1燃焼性試験において、しばしば不合格となる。また、UL 94のV-0  
25 試験に合格したものでも、UL 94の5Vのブランクによる燃焼性試験において不合格となることがある。

そこで、ポリフェニレンエーテル樹脂にポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下、PTFEと記述する）を添加することにより、難燃性、ドリップ抑制性の組成物が得られることが、米国特許第4107232号明細書、および同4332714号、

および特開昭 5 9 - 9 8 1 5 8 号公報で知られている。P T F E は、熱可塑性樹脂に少量添加することにより、熱可塑性樹脂の難燃化における滴下防止や摩耗性改良の効果が大きいことが知られている。

5 一般に、熱可塑性樹脂に P T F E を添加する場合は、P T F E の融点が熱可塑性樹脂の加工温度より高いために P T F E の融点以下で混練りされる。P T F E は、剪断力を受けることにより容易に繊維化したり凝集し易く、熱可塑性樹脂に混練り添加された P T F E は、ネットワーク状に繊維化して滴下防止などの効果を発揮すると言われている。しかしながら、P T F E のこのような繊維化や凝集し易さは、取り扱いの上では非常に厄介であり、取り扱い性の向上技術が種々提案されている。

10 例えば、特開平 1 0 - 3 0 0 4 6 号公報には P T F E を予め、高級脂肪酸類の分散剤で処理して用いる方法が提案されている。

一般的に、P T F E は粉体であるため、そのままの粉体を用いた場合には飛散による作業環境の汚染を生じたり、熱可塑性樹脂と混合する際、或いは押出機への供給に際し、上記の性質を有するために P T F E 同士が凝集するブロッキング現象を生じたり、供給装置や押出機の内壁やスクリュウに付着し、安定して供給混練りす

15 ることが難しいだけでなく、押出機ダイヘッドに装着したスクリーンに目詰まりして押出を続けることができない事態に至る場合も発生した。また、このようにして混練りされた樹脂組成物は、P T F E の分散性が良くないために成型品の表面に P T F E の凝集物がしばしば観察され、衝撃強度が低下するなどの問題点を有していた。

20 た。

一方、従来より取り扱い性を向上させるために、P T F E を高濃度に含有する粒状組成物が検討され、特開平 0 9 - 3 2 4 1 2 4 号、特開平 0 9 - 3 2 4 0 7 1 号、特開平 0 9 - 3 2 4 0 7 2 号、特開平 0 9 - 3 2 4 0 7 3 号、特開平 0 9 - 3 2 4 0 7 4 号、特開平 0 9 - 3 2 4 0 9 2 号、特開平 0 9 - 3 2 4 0 9 3 号などの各公報

25 には粒状 P T F E 組成物が開示されている。しかしながら、これらの特許公報で開示された技術においても P T F E の分散性は充分ではなく、押出混練りを長時間継続することが困難であったり、性能が充分に発揮されないなどの問題があった。

上記の様に、ポリフェニレンエーテル樹脂を難燃化させる従来技術は、取扱いが困難、または難燃性が十分でないといった問題があり、また燃焼時のドリップ抑制

の為に用いられる P T F E は取扱性の悪さ、加工装置への付着や物性面において課題が多く、改良が求められていた。

#### <発明の開示>

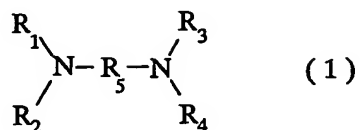
- 5      そこで本発明は、難燃性に優れた、特に燃焼時の樹脂の滴下がない新たな滴下防止能を有する組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは上記の課題を解決するため、鋭意検討を進めた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は

- 10    1.    2, 6-ジメチルフェノール 100 重量部およびオルソクレゾール 0.5 ~ 7.5 重量部からなるモノマーを、触媒と酸素含有ガスの存在下に重合して得られるポリフェニレンエーテルと難燃剤からなる樹脂組成物、
2.    該ポリフェニレンエーテルの分子量分布が 2.8 以上 8.0 以下である上記 1 に記載の組成物、
- 15    3.    更にスチレン系樹脂を含む上記 1 に記載の樹脂組成物、
4.    ポリフェニレンエーテル 5 ~ 95 重量部、スチレン系樹脂 95 ~ 5 重量部および、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の合計量 100 重量部に対し 1 ~ 30 重量部の難燃剤からなる上記 3 に記載の樹脂組成物、
5.    難燃剤が、ハロゲン系化合物、シリコン系化合物およびリン系化合物から
- 20    選ばれる 1 種以上の化合物である上記 1 に記載の樹脂組成物、
6.    2, 6-ジメチルフェノール 100 重量部およびオルソクレゾール 0.5 ~ 7.5 重量部からなるモノマーを、触媒と酸素含有ガスの存在下に重合してポリフェニレンエーテルを得、該ポリフェニレンエーテルと難燃剤とを混合することを含む、ポリフェニレンエーテルと難燃剤からなる樹脂組成物の製造方法、
- 25    7.    該モノマーが、オルソクレゾールを含有する 2, 6-ジメチルフェノールである上記 6 に記載の方法、
8.    2, 6-ジメチルフェノールとオルソクレゾールが、それぞれ別々に添加される上記 6 に記載の方法、
9.    該触媒が、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式 (1) で表されるジアミ

ン化合物からなる上記 6 記載の方法、



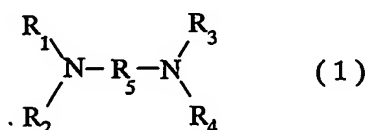
式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ～ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。 $R_5$  は炭素数 2 ～ 5 の直鎖

5 状またはメチル分岐を持つアルキレン基である

10. 触媒が、更に 3 級モノアミン化合物および 2 級モノアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む上記 9 記載の方法、および

11. 2, 6-ジメチルフェノール 100 重量部およびオルソクレゾール 0.5

10 ～ 7.5 重量部からなるモノマーを、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式 (1) で表されるジアミン化合物からなる触媒と酸素含有ガスの存在下重合して得られる 2.8 ～ 8.0 の分子量分布を有するポリフェニレンエーテル



式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  はそれぞれ独立に水素または炭素数 1 ～ 6 の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。 $R_5$  は炭素数 2 ～ 5 の直鎖

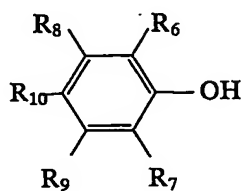
15 状またはメチル分岐を持つアルキレン基である

である。

#### < 発明を実施するための最良の形態 >

本発明のポリフェニレンエーテルは、2, 6-ジメチルフェノール 100 重量部  
20 およびオルソクレゾール 0.5 ～ 7.5 重量部からなるモノマーを重合させて得られるものである。オルソクレゾールの量は本発明における効果である燃焼時の滴下防止機能の発現の点から 0.5 重量部以上であり、1.0 重量部以上が好ましく、特に 3.0 重量部以上が好ましい。またオルソクレゾールの量は重合時の反応速度等の点から 7.5 重量部以下であり、7.0 以下が好ましく、特に 6.0 以下が好  
25 ましい。

更に本発明の効果が損なわれない範囲で、2, 6-ジメチルフェノールとオルソクレゾール以外に、一般式(2)で表される構造のフェノール性化合物を含むことが出来る。



(2)

- 5 式中、 $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ は独立にアルキル基, 置換アルキル基, アラルキル基, 置換アラルキル基, アリール基, 置換アリール基, アルコキシ基, 置換アルコキシ基, ハロゲン, 水素である;ただし $R_6$ ,  $R_7$ がメチル基で $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ が水素であるものおよび、 $R_6$ がメチル基で $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ が水素であるものは除く。
- 10 該化合物の例としては、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2-エチル-6-n-プロピルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-ブromoフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、2-メチル-6-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-ブromoフェノール、2-メチル-6-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-n-プロピルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール、2, 6-ビス-(4-フルオロフェニル)フェノール、2-メチル-6-トリルフェノール、2, 6-ジトリルフェノール、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2-エチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール等が挙げられる。
- 15
- 20

上記したモノマーを反応器にフィードする方法は特に制限されない。例えば、オルソクレゾールが含まれている2, 6-ジメチルフェノールをフィードする方法、2, 6-ジメチルフェノールにオルソクレゾールを加えたモノマーをフィードする方法または2, 6-ジメチルフェノールとオルソクレゾールとをそれぞれ別々にフィードする方法などが挙げられる。

25

またモノマーを重合溶媒に溶解または、溶解せずに全て添加して重合してもよく

、更に分割あるいは連続的に添加しながら重合しても良い。下記に示す方法を好ましく用いることができる。

a. 上記モノマーを混合物として作成したものを、重合反応の初めから全て使用する方法。

5 b. 上記モノマーを混合物として作成したものの一部を重合反応の初めから使用し、残りの部分を重合反応の途中に、徐々に加える方法。

c. 上記モノマーのうち、オルソクレゾール全てと2, 6-ジメチルフェノールの一部を予め混合物として作成し、これを重合反応の初めから使用し、残りの2, 6-ジメチルフェノールを重合反応の途中に、徐々に加える方法。

10 d. 上記モノマーのうち、オルソクレゾールの一部と2, 6-ジメチルフェノールの全てを予め混合物として作成し、これを重合反応の初めから使用し、残りのオルソクレゾールを重合反応の途中に、徐々に加える方法。

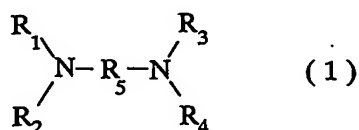
e. 2, 6-ジメチルフェノールを重合反応の始めから使用し、オルソクレゾールを重合反応の途中に徐々に加える方法。

15 f. オルソクレゾールを重合反応の始めから使用し、2, 6-ジメチルフェノールを重合反応の途中に徐々に加える方法。

本発明のポリフェニレンエーテルは、上記したモノマーを触媒と酸素含有ガスの存在下重合することにより得られる。

20 ポリフェニレンエーテルは、標準ポリスチレンを検量線として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されたポリスチレン換算重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が2.8以上8.0以下であることが好ましい。更に好ましくは3.0~8.0であり、特に好ましくは4.0~6.6である。

25 本発明で用いる触媒としては、銅化合物、ハロゲン化合物および下記式(1)で表されるジアミン化合物からなる触媒が好ましい。



式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ はそれぞれ独立に水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。 $R_5$ は炭素数2～5の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である。

ここで述べられた触媒成分の銅化合物の例を列挙する。好適な銅化合物としては  
5 第一銅化合物、第二銅化合物またはそれらの混合物を使用することができる。第二銅化合物としては、例えば塩化第二銅、臭化第二銅、硫酸第二銅、硝酸第二銅等を例示することができる。また第一銅化合物としては、例えば塩化第一銅、臭化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅等を例示することができる。これらの中で特に好ましい金属化合物は塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅である。またこ  
10 れらの銅塩は酸化物、炭酸塩、水酸化物等と対応するハロゲンまたは酸から使用時に合成しても良い。しばしば用いられる方法は、酸化第一銅とハロゲン化水素（またはハロゲン化水素の溶液）を混合して作成する方法である。

ハロゲン化合物としては例えば塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化  
15 テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム等である。またこれらは水溶液や適当な溶媒を用いた溶液として使用できる。これらのハロゲン化合物は、単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いても良い。好ましいハロゲン化合物は、  
20 塩化水素の水溶液、臭化水素の水溶液である。

これらの化合物の使用量は特に限定されないが、銅原子はフェノール化合物100モルに対して0.02～0.6モルの範囲が好ましく、ハロゲン原子は銅原子のモル量に対して2～20倍が好ましい。

次に触媒成分のジアミン化合物の例を列挙する。例えばN, N, N', N'-テ  
25 トラメチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N, N-ジメ



チル-N'-エチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチル-N-エチルエチレンジアミン、N-n-プロピルエチレンジアミン、N,N'-n-プロピルエチレンジアミン、N-i-プロピルエチレンジアミン、N,N'-i-プロピルエチレンジアミン、N-n-ブチルエチレンジアミン、N,N'-n-ブチルエチレンジアミン、N-i-ブチルエチレンジアミン、N,N'-i-ブチルエチレンジアミン、N-t-ブチルエチレンジアミン、N,N'-t-ブチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノ-1-メチルプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノ-2-メチルプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,5-ジアミノペンタン等が挙げられる。好ましいジアミン化合物は2つの窒素原子をつなぐアルキレン基の炭素数が2または3のものである。これらのジアミン化合物の使用量は特に限定されないが、フェノール化合物100モルに対して0.01~10モルの範囲が好ましい。

本発明において触媒の構成成分として、更に3級モノアミン化合物または2級モノアミン化合物をそれぞれ単独で、またはこれらを組み合わせて含ませることは好ましい。

3級モノアミン化合物とは、脂環式3級アミンを含めた脂肪族3級アミンである。例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、アリルジエチルアミン、ジメチル-n-ブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。これらの第3級モノアミンは単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いても良い。これらの使用量は特に限定されないが、フェノール化合物100モルに対して0.1~10モルの範囲が好ましい。

2級モノアミン化合物の例として、第2級脂肪族アミンとしては例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-i s o-プロピルアミ

ン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-i s o-ブチルアミン、ジ-t e r t-ブチルアミン、ジペンチルアミン類、ジヘキシルアミン類、ジオクチルアミン類、ジデシルアミン類、ジベンジルアミン類、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、シクロヘキシルアミンが挙げられる。芳香族を含む2級モノア

5 ミン化合物の例としては、N-フェニルメタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルプロパノールアミン、N-(m-メチルフェニル)エタノールアミン、N-(p-メチルフェニル)エタノールアミン、N-(2', 6'-ジメチルフェニル)エタノールアミン、N-(p-クロロフェニル)エタノールアミン、N-エチルアニリン、N-ブチルアニリン、N-メチル-2-メチルアニリン、N-メチル-2, 6-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン等が挙げられるが  
10 これらの例には限定されない。これらの2級モノアミン化合物は単独でも用いられるし、2種類以上組み合わせて用いても良い。使用量は特に限定されないが、フェノール化合物100モルに対し0.05~15モルが好ましく、0.1~10モルの範囲が更に好ましい。

15 2級モノアミン化合物と3級モノアミン化合物はそれぞれ触媒の構成成分としてそれぞれ単独で用いても良いし、これらを組み合わせて用いても良い。

更に、重合活性を向上させる効果を有することが知られている界面活性剤を添加することも好ましい。例えば、Aliquat 336やCapriquatの商品名で知られるトリオクチルメチルアンモニウムクロライドである。使用量は重合反  
20 応混合物の全量に対して0.1wt%を超えない範囲が好ましい。

一般にポリフェニレンエーテルを得る方法としては、ポリフェニレンエーテルの貧溶媒を重合溶媒として用い、重合の進行に伴ってポリフェニレンエーテルが粒子として析出する沈殿重合法と、良溶媒を重合溶媒として用い、ポリフェニレンエーテルが溶媒中に溶解している溶液重合法が知られているが、本発明のポリフェニレンエーテルは、どちらの方法を用いても得ることができる。  
25

本発明方法において用いる好ましい溶媒は被酸化物であるフェノール性化合物と比較して酸化されにくく、かつ反応過程の中間に生成すると考えられる各種ラジカルに対して反応性をほとんど有しないものである限り特に制限はないが、低分子量

のフェノール性化合物を溶解し、触媒混合物の一部または全部を溶解するものが好ましい。このような溶媒の例としては例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンの様なハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼンの様なニトロ化合物等を挙げる  
5 ことができ、これらは重合体の良溶媒として使用できる。

またメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン  
10 等のケトン類、酢酸エチル、ギ酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシドの様なスルホキシド類、更には水を挙げることもできる。

溶媒の1種以上、必要であれば更に混合して使用することができる。しばしば用いられる溶媒の例としてはトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素単独溶媒や、  
15 これにメタノール、エタノール等のアルコール類を含有させた混合溶媒である。

本発明はバッチ重合法、連続重合法、溶液重合法、沈殿重合法等の重合方法に適用できる。もちろん、本発明は溶媒を使わないバルク重合法、超臨界での炭酸ガスを溶媒として用いる重合法においても有効である。

20 本発明の重合における酸素含有ガスは純酸素の他、酸素と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの、空気、更には空気と窒素等の不活性ガスとを任意の割合で混合したもの等が使用できる。重合反応中の系内圧力は常圧で充分であるが必要に応じて減圧でも加圧でも使用できる。

重合の温度は特に限定されないが、低すぎると反応が進行しにくく、また高すぎると反応の選択性が低下することがあるので、0～80℃、好ましくは10～70℃の範囲で行われることが好ましい。  
25

なお、本発明の効果を損なわない範囲で、重合反応系にアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキサイド、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム等の中性塩、ゼオライト等の添加剤を添加することができる。

重合反応終了後の後処理方法については、特に制限はない。通常、塩酸や酢酸等の酸、またはエチレンジアミン 4 酢酸 (EDTA) 及びその塩、ニトリロトリ酢酸及びその塩等を反応液に加えて触媒を失活させた後、生成した重合体を分離してメタノール等の該重合体を溶解しない溶媒で洗浄後、乾燥するという簡単な操作でポリフェニレンエーテルが回収できる。

本発明における難燃剤は、一般に可燃性の熱可塑性樹脂の難燃化に用いられるものであればいずれも用いることができ、例えばハロゲン系、シリコーン系、またはリン系の難燃剤が挙げられる。

例えば、ハロゲン系難燃剤としては芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化芳香族系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂等が挙げられ、好ましくはブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート樹脂、ブロム化ポリスチレン樹脂、ブロム化架橋ポリスチレン樹脂、ブロム化ビスフェノールシアヌレート樹脂、ブロム化ポリフェニレンエーテル、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモビスフェノール A およびそのオリゴマー、ブロム化アルキルトリアジン化合物などが挙げられる。

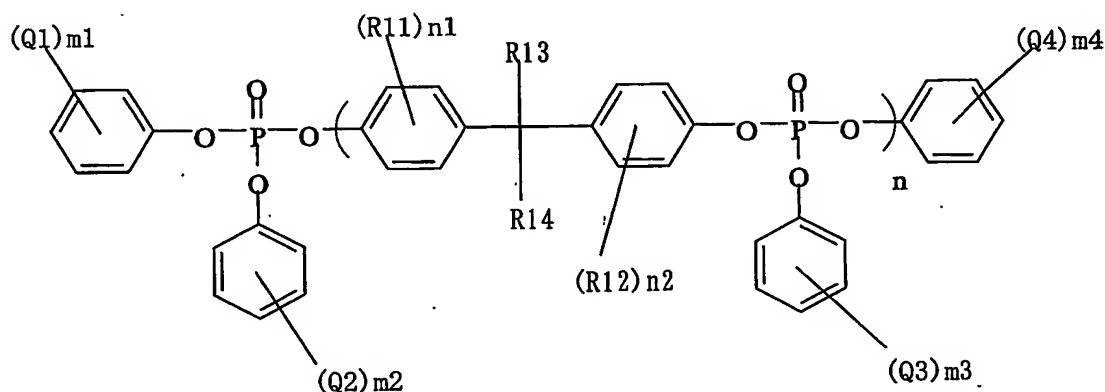
また、シリコーン系難燃剤としては、例えば (ポリ) オルガノシロキサン類として、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサンなどのモノオルガノシロキサン類、およびこれらを重合して得られるポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、これらの共重合体などのオルガノポリシロキサン類などが挙げられる。オルガノポリシロキサンの場合、主鎖や分岐した側鎖の結合基は、水素または炭化水素基であり、好ましくはフェニル基、メチル基、エチル基およびプロピル基であるが、その他の炭化水素基が使用されても構わない。末端結合基は、-OH またはアルコキシ基、または炭化水素基のいずれも使用される。

シリコーン類の形態にも特に制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状などの任意のものが利用可能である。

また、リン系難燃剤としては、リンとして赤リンが挙げられる。また、リン化合物として、例えば、リン原子と窒素原子の結合を主鎖に有するホスファゼン化合物群が挙げられ、例えば、プロポキシホスファゼン、フェノキシホスファゼン、アミ

ノホスファゼン、フルオロアルキルホスファゼン等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の混合物でも良く、環状と直鎖状の混合物でも良い。これらのホスファゼン化合物は、一般にクロロホスファゼンをフェノール等で置換することにより合成される。

- 5 また、リン酸エステル系難燃剤としては、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トキヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビスジフェニルホスフェート等のリン酸エステルやこれらを各種置換基で変性した化合物、
- 10 各種の縮合タイプのリン酸エステル化合物が挙げられるが、縮合リン酸エステル化合物が好ましい。
- 15 これらの中で、下記一般式(3)で表されるリン酸エステル化合物が特に好ましい。



- 20 式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基、または水素を表し、R11、R12、R13、R14はメチル基、または水素を表す。nは1以上の整数を、n1、n2は0から2の整数を示し、m1、m2、m3、m4は、1から3の整数を示す。

一般式(3)におけるQ1、Q2、Q3、Q4のうち特に好ましいのは水素、ま

たはメチル基である。

一般式(3)における $R_{11}$ 、 $R_{12}$ で好ましいのは水素であり、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ で好ましいのはメチル基である。

5 一般式(3)における $n$ は1以上の整数であってその数により耐熱性、加工性が異なってくる。好ましい $n$ の範囲は1～5である。また該リン酸エステルは $n$ 量体の混合物であってもかまわない。

また、上記したリン酸エステルは単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

10 また、従来より知られた各種難燃剤および難燃助剤、例えば、環状窒素化合物、その具体例としては、メラミン、アンメリド、アンメリン、ベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、メラミンシアヌレート、メラム、メレム、メトン、メロン等のトリアジン骨格を有する化合物およびこれらの硫酸塩、または結晶水を含有する水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、ホウ酸亜鉛化合物、スズ酸亜鉛化合物を添加して更なる難燃性  
15 の向上も可能である。

本発明におけるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。

20 スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられ、最も好ましいのはスチレンである。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリ  
25 ロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに使用される。共重合可能な化合物の使用量は、スチレン系化合物との合計量に対して20重量%以下が好ましく、さらに好ましくは15重量%以下である。

また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニ

ル化合物との共重合体あるいはエチレンープロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。具体的には特に、ポリブタジエンおよびスチレンーブタジエン共重合体が好ましい。また、不飽和ゴム質重合体を用いる場合に、部分的に水添したゴムを用いることが好ましい。該スチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレンおよびゴム補強ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体（ＡＳ樹脂）およびゴム補強スチレンーアクリロニトリル共重合体（ＡＢＳ樹脂）、その他のスチレン系共重合体等が挙げられる。特に好ましいのは、ポリスチレンおよびゴム変性ポリスチレンである。

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、離型剤、染顔料、あるいはその他の樹脂を添加することができる。

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に規定されるものではなく、押出機、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。その中でも押出機による混練りが、生産性の面で好ましい。混練り温度は、ベース樹脂の好ましい加工温度に従えばよく、目安としては２００～３６０℃の範囲、好ましくは２４０～３２０℃の範囲である。

#### <実施例>

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

##### （１）重合方法の一般的手順

反応器底部に酸素ガス導入の為のスパージャー、攪拌タービン翼、還流冷却器を備えた１０リットルのジャケット付きＳＵＳ製反応器に、触媒各成分とトルエンの一部を加えた。その後酸素をスパージャーより導入し、この時点を重合開始時間とした。直ちに残り（または全量）のモノマーをトルエンに溶かした溶液をポンプで３０分かけて反応器に追添した。追添が終わった時点を全仕込み混合物基準の計算値（仕込み値）とした。重合開始から９０分間重合反応した。重合終了後の反応混合物にＥＤＴＡ・３カリウム塩の水溶液を加え攪拌後、等容のメタノールを加えて

ポリマーを沈殿させた。沈殿させたポリマーは濾過後メタノールで3度洗浄し、145℃で1時間真空乾燥させ、乾燥させたポリマーの分子量分布を測定した。

#### (2) ポリフェニレンエーテルの分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCという）：昭和電工（株）製System 21で標準ポリスチレンを用いて検量線を作成し測定した。標準ポリスチレンの分子量は550、1300、2960、9680、28600、65900、172000、629000、1960000、3900000のものを  
5 用いた。カラムは昭和電工（株）製リニアカラムK-805Lを2本直列につないで使用した。また、溶媒はクロロホルム、溶媒の流量は1.00ml/min、  
10 カラムの温度は40℃で測定した。検出部のUVの波長は標準ポリスチレンが254nm、ポリフェニレンエーテル樹脂が283nmで測定した。

#### (3) 樹脂組成物の作成

表2に示した組成で、ベントポート付き二軸押出機ZSK-25（WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国）を用いて押出温度320℃、スクリー  
15 回転数300rpm、吐出量12kg/時間の条件にて熔融混練しペレットとして得た。このペレットを用いて240℃に設定した東芝のスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60℃の条件で射出成形圧力を測定した。

#### (4) 燃焼性試験：UL-94/垂直燃焼試験

アンダーライターズラボラトリーズインコーポレーテッドのブレチン94材料分  
20 類のための燃焼試験（UL-94試験）に従って、5個の試験片について垂直燃焼試験（厚み1/16インチ（1.6mm）試験片）により評価した。各実施例および比較例では、10回の接炎の合計燃焼時間（秒）と燃焼時の滴下物の有無を評価した。難燃性のレベルは、V-0が最も優れ、V-1、V-2のランクになるにしたがって劣り、合計燃焼時間が250秒を越えた場合はランク外である。

25

#### 比較例1

一般的手順で述べた反応器の内部を窒素で充分置換した後、酸化第一銅0.8374gと47wt%臭化水素水溶液5.0371gを混合して入れ、ここにN,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン2.0173g、ジ-n-ブチルアミン9.



7664 g、ブチルジメチルアミン24.7706 g、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド1.0 g及びトルエン3656.5712 gを加えた。反応器に酸素及び、窒素の混合ガスを導入し反応温度40℃にて、直ちに、プランジャー式ポンプで、650 gの2,6-ジメチルフェノール（オルソクレゾールを100 ppm含む）を650 gのトルエンに溶かした溶液を30分かけて加えた。重合開始から90分間重合反応を行った。重合終了後の反応混合物にEDTA・3カリウム塩の1.83重量%水溶液を500 g加え70℃で150分間攪拌後、等容のメタノールを加えてポリマーを沈殿させた。沈殿させたポリマーは濾過後メタノールで3度洗浄し、145℃で1時間真空乾燥させた。乾燥させたポリマーのGPCを測定し、換算重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）を求めた。 $M_w/M_n=2.69$ であった。得られたポリフェニレンエーテルを用いて表2に示す組成物を作成し評価を行った。

#### 比較例 2

15 プランジャー式ポンプで、650 gの2,6-ジメチルフェノールを650 gのトルエンに溶かした溶液を20分かけて加えた以外は、全て比較例1を繰り返した。 $M_w/M_n=2.75$ であった。

#### 比較例 3

20 プランジャー式ポンプで、650 gの2,6-ジメチルフェノールを650 gのトルエンに溶かした溶液を40分かけて加えた以外は、全て比較例1を繰り返した。 $M_w/M_n=2.65$ であった。

#### 実施例 1

25 プランジャー式ポンプで、643.5 gの2,6-ジメチルフェノールと6.5 gのオルソクレゾールを650 gのトルエンに溶かした溶液を30分かけて加え重合時間を110分とした以外は比較例を繰り返した。 $M_w/M_n=3.02$ であった。

## 実施例 2

プランジャー式ポンプで、631 g の 2, 6-ジメチルフェノールと 19 g のオルソクレゾールを 650 g のトルエンに溶かした溶液を 30 分かけて加え重合時間を 120 分とした以外は、全て実施例 1 を繰り返した。Mw/Mn = 4.07 であ

5 った。

## 実施例 3

プランジャー式ポンプで、619 g の 2, 6-ジメチルフェノールと 31 g のオルソクレゾールを 650 g のトルエンに溶かした溶液を 30 分かけて加え重合時間を 130 分とした以外は、全て実施例 1 を繰り返した。Mw/Mn = 5.30 であ

10 った。

## 実施例 4

プランジャー式ポンプで、605 g の 2, 6-ジメチルフェノールと 45 g のオルソクレゾールを 650 g のトルエンに溶かした溶液を 30 分かけて加え重合時間を 140 分とした以外は、全て実施例 2 を繰り返した。Mw/Mn = 8.00 であ

15 った。

## 比較例 4

オルソクレゾールを 2000 ppm 含む 650 g の 2, 6-ジメチルフェノールを 650 g のトルエンに溶かした溶液を用いる以外は、全て比較例 1 を繰り返した。Mw/Mn = 2.70 であった。

20

(表 1)

	オルソクレゾール量 (wt%)	分子量分布
実施例 1	1	3 . 0 2
実施例 2	3	4 . 0 7
実施例 3	5	5 . 3 0
実施例 4	7	8 . 0 0
比較例 1	0	2 . 6 9
比較例 4	0 . 2	2 . 6 9

(表 2)

		サンプル番号(a)												
成分		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		比較例1	40	39.18	39.65									
組成	PPE	実施例1			40	39.18	39.65							
		比較例2						40						
		比較例3							40					
		実施例2								40				
		実施例3									40			
		実施例4										40	39.18	39.65
	HPS(b)	30	29.38	29.73	30	29.38	29.73	30	30	30	30	30	29.38	29.73
	GPPS(c)	18.5	18.12	18.33	18.5	18.12	18.33	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.12	18.33
評価	添加剤(d)	0.5	0.49	0.5	0.5	0.49	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.49	0.5
	FR1(e)	11			11			11	11	11	11	11		
	FR2(f)		12.83			12.83							12.83	
	FR3(g)			11.79			11.79							11.79
	燃焼性試験 合計燃焼時間 滴下物の有無 レベル	122 有 V-2	128 有 V-2	125 有 V-2	168 無 V-1	136 無 V-1	128 無 V-1	126 有 V-2	123 有 V-2	128 無 V-1	88 無 V-0	76 無 V-0	92 無 V-0	85 無 V-0
	成形流動性													
	射出圧力	63	63	65	60	63	61	62	66	59	56	53	54	53
		kg/cm <sup>2</sup>												

(a) 量は重量部で表す。

(b) ゴム変性ポリスチレン。

(c) 一般ポリスチレン。

(d) 酸化亜鉛、硫化亜鉛とゴム変性ポリスチレンのブレンド品。

(e) 難燃剤/ビスフェノールA-ビス(ジフェニルホスフェート)。:大八化学工業(株)製

(f) 難燃剤/レゾルシノール-ビス(ジフェニルホスフェート)。:大八化学工業(株)製

(g) 難燃剤/トリフェニルホスフェート。:大八化学工業(株)製

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

- 5      本出願は、2002年7月17日出願の日本特許出願（特願 2002-208583 号および特願 2002-208584 号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

10

#### <産業上の利用可能性>

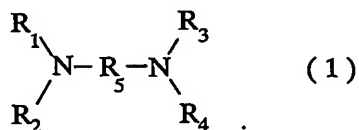
- 15      本発明により、従来には製造され得なかった広い分子量分布を有するポリフェニレンエーテルを得ることができ、難燃性に優れ、特に燃焼時の樹脂の滴下がない難燃性樹脂組成物、更に流動特性に優れ、かつ他樹脂との混合に極めて容易なポリフェニレンエーテルを提供することができる。

本発明の樹脂組成物は、難燃性特に燃焼時の滴下防止能に優れる組成物である。

- 20      よって、高い難燃性を要求される、電気、電子分野などの用途を初めとしてポリフェニレンエーテル系樹脂を必要とされる広い分野に適用が可能である。

## 請求の範囲

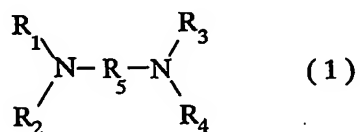
1. 2, 6-ジメチルフェノール100重量部およびオルソクレゾール0.5～7.5重量部からなるモノマーを、触媒と酸素含有ガスの存在下に重合して得られるポリフェニレンエーテルと難燃剤からなる樹脂組成物。
2. 該ポリフェニレンエーテルの分子量分布が2.8以上8.0以下である請求項1に記載の組成物。
3. 更にスチレン系樹脂を含む請求項1に記載の樹脂組成物。
4. ポリフェニレンエーテル5～95重量部、スチレン系樹脂95～5重量部および、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の合計量100重量部に対し1～30重量部の難燃剤からなる請求項3に記載の樹脂組成物。
5. 難燃剤が、ハロゲン系化合物、シリコン系化合物およびリン系化合物から選ばれる1種以上の化合物である請求項1に記載の樹脂組成物。
6. 2, 6-ジメチルフェノール100重量部およびオルソクレゾール0.5～7.5重量部からなるモノマーを、触媒と酸素含有ガスの存在下に重合してポリフェニレンエーテルを得、該ポリフェニレンエーテルと難燃剤とを混合することを含む、ポリフェニレンエーテルと難燃剤からなる樹脂組成物の製造方法。
7. 該モノマーが、オルソクレゾールを含有する2, 6-ジメチルフェノールである請求項6記載の方法。
8. 2, 6-ジメチルフェノールとオルソクレゾールが、それぞれ別々に添加される請求項6記載の方法。
9. 該触媒が、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式(1)で表されるジアミン化合物からなる請求項6記載の方法。



- 25 式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ はそれぞれ独立に水素または炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。 $R_5$ は炭素数2～5の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である

10. 触媒が、更に3級モノアミン化合物および2級モノアミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む請求項9記載の方法。

11. 2,6-ジメチルフェノール100重量部およびオルソクレゾール0.5~7.5重量部からなるモノマーを、銅化合物、ハロゲン化合物および一般式(1)で表されるジアミン化合物からなる触媒と酸素含有ガスの存在下重合して得られる2.8~8.0の分子量分布を有するポリフェニレンエーテル。



式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ はそれぞれ独立に水素または炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキル基で、全てが同時に水素ではない。 $R_5$ は炭素数2~5の直鎖状またはメチル分岐を持つアルキレン基である

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08960

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C08L71/12, C08L25/04, C08G65/44		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C08L71/12, C08L25/04-25/14, C08G65/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-181199 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. Nos. [0013], [0015] (Family: none)	1-11.
Y	JP 10-204173 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016], [0022] (Family: none)	1-11
A	JP 11-286542 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims (Family: none)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 07 October, 2003 (07.10.03)		Date of mailing of the international search report 21 October, 2003 (21.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



International application No.  
PCT/JP03/08960

International application No.

PCT/JP03/08960

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-144098 A (Asahi Dau Kabushiki Kaisha), 01 December, 1977 (01.12.77), Claims; page 6, upper right column (Family: none)	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 71/12、C08L 25/04、C08G 65/44

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 71/12、C08L 25/04-25/14、C08G 65/44

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-181199 A (旭化成工業株式会社) 1999. 07.06 特許請求の範囲、【0013】、【0015】 (ファミ リリーなし)	1-11
Y	JP 10-204173 A (旭化成工業株式会社) 1998. 08.04 特許請求の範囲、【0012】-【0016】、【0 022】 (ファミリリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-286542 A (旭化成工業株式会社) 1999. 10. 19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 52-144098 A (旭ダウ株式会社) 1977. 1 2. 01 特許請求の範囲、第6頁右上欄 (ファミリーなし)	1-11